

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 200445003

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

# 金纳米粒子的控制合成及其电化学应用

Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles and  
Their Electrochemical Application

徐 俊

徐 俊

指导教师

张其清 教授/博导  
翁建 副教授

厦门大学

指导教师姓名: 张其清 教授/博导  
翁建 副教授

专 业 名 称: 生物医学工程

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩日期: 2007 年 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007 年 7 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。  
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在          年解密后适用本授权书。

2、不保密（    ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期：      年    月    日

导师签名：

日期：      年    月    日

## 摘 要

近年来, 纳米颗粒由于量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子效应表现出不同于宏观块状材料的光学、电子和催化等性能越来越受到人们的关注。金纳米粒子的物理化学性质与其尺寸及形貌密切相关, 它们在光学、电学、传感技术及生物标记等领域具有广泛的应用前景。如何利用简易的化学方法合成尺寸和形状可控的金纳米颗粒并研究其性质、拓宽其应用领域是研究的热点。

本文尝试用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为包裹剂、乙二醇(EG)作为还原剂和溶剂在水热条件下还原氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )制备了具有规则形状的金纳米粒子。采用 TEM、HRTEM、SEM、XRD、SAED、EDS 和 UV-vis 等手段对所制备的金纳米颗粒的形貌、尺寸、晶体结构以及光学性质等进行了表征, 并初步探索了各种形状金纳米粒子的生长机理。主要研究结果如下:

1. 采用水热法在乙二醇体系中成功的制备出了形状规则、尺寸为 200-300 nm 的二十面体金纳米粒子, 研究结果表明, 所合成的纳米颗粒是面心立方晶型, 每个晶面都是  $\{111\}$  面。

2. 通过延长反应时间合成了一种类似足球的新型金纳米粒子—截角二十面体, 研究结果表明, 该粒子由二十个六边形和十二个五边形组成, 截角面是  $\{100\}$  面。

3. 对二十面体金纳米粒子及截角二十面体的生长机理进行了探讨, 考察了不同刻蚀程度对金纳米粒子的形态影响, 研究结果表明, 增强体系刻蚀程度有利于单晶的生长, 减弱刻蚀程度有利于孪晶的生长。同时, 还考察了温度、反应物浓度、包裹剂的种类及浓度、溶剂等实验参数的变化, 研究结果表明, 这些参数对生成的金纳米粒子形态有重要影响。

4. 对纳米金的应用进行了初步探讨, 采用循环伏安法电沉积技术制备出了纳米金修饰的玻碳电极, 并用于体外电化学检测抗肿瘤药物表阿霉素, 纳米金电极识别表阿霉素灵敏度高, 检测限达到  $10^{-8}\text{mol/L}$ 。

**关键词:** 金纳米粒子; 形貌可控; 水热法



## Abstract

Gold nanoparticles are particularly important because their stability and fascinating optical properties can be tuned through control over particles size, shape, composition and morphology. It is believed that large-scale size- and shape-controlled metal nanoparticles will be conveniently produced through further optimization of these synthetic processes and expected to find intriguing applications in field such as catalysis, biosensor, recording media, and optics.

The main goal of the present work is to develop a simple and effective hydrothermal method based on a polyol process and synthesize gold nanoparticles with controllable size and shape. The synthesis was realized by the reduction of  $\text{HAuCl}_4$  with ethylene glycol (EG) in the presence of poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) as a capping agent under hydrothermal condition. Their morphology, size, structure and optical properties were characterized systemically by TEM, HRTEM, SEM, XRD, SAED, EDS and UV-vis spectroscopy. The growth mechanism of the gold nanoparticles with different shapes was discussed. The major results of the thesis are outlined as follows:

1. High yield, well-defined gold nanocrystals with shape of icosahedron were synthesized by the rapid reduction of gold precursors with ethylene glycol (EG) in presence of poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) under hydrothermal condition for 1 h. Au icosahedron is one of multiple twinned particles (MTPs) which has 20 faces, each were enclosed by  $\{111\}$  facet.
2. The truncated icosahedra have been prepared for the first time by prolonging the reaction time to 4 h. The XRD, SEM, TEM and Uv-vis technologies confirm the high shape difference between icosahedral gold nanocrystals and their truncated forms.
3. The growth of truncated icosahedra could be induced and maintained through interplay of following processes: the  $\sim 50$  nm multiple twinned seeds were generated; shape and size focused by Ostwald ripening, then oxidatively etched and preferentially grew on the  $\{100\}$  face. Oxidative etching plays an important role in the formation of

gold nanocrystals on hydrothermal condition. The gold nanocrystals with various shapes have been obtained by changing the concentration of hydrogen tetrachloroaurate ( $\text{HAuCl}_4$ ) and poly(vinyl porridone) (PVP), the reaction time and the other experiment parameters.

4. Gold clusters have been electrodeposited on a glassy carbon electrode by scanning the potential from 0.7 V to 0.0 V (vs. SCE) in a solution of 0.5 mM  $\text{KAuCl}_4$  and 1.0 M KCl. The nanogold-modified glassy carbon electrode shows excellent sensitivity and selectivity for epirubicin dection. The detection limit is  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L.

**Key words:** Gold nanoparticles, Shape-controlled, Hydrothermal synthesis

厦门大学博硕

## 目 录

第一章 绪 论 .....	1
1.1. 纳米材料简介 .....	1
1.2. 纳米金属材料制备和应用 .....	8
1.3. 金、银等贵金属纳米粒子的制备 .....	10
1.4. 本课题的提出 .....	18
参考文献 .....	20
第二章 水热法制备纳米金粒子及其表征 .....	30
2.1. 实验 .....	31
2.2. 结果与讨论 .....	33
2.3. 本章小结 .....	60
参考文献 .....	62
第三章 电化学制备金纳米粒子及其应用 .....	66
3.1. 纳米金修饰电极的制备及其性能 .....	67
3.2. 表阿霉素在纳米金电极上的伏安行为研究 .....	69
3.3. 本章小结 .....	74
参考文献 .....	75
第四章 结论与展望 .....	77
4.1. 主要结论 .....	77
4.2. 展望 .....	78
硕士期间发表论文情况 .....	79
致 谢 .....	80





## Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Basic conception of nanomaterials.....	1
1.2 History of metallic nanomaterials research and application.....	8
1.3 Syntheses of gold, silver nanoparticles.....	10
1.4 Objectives and conceivability of this dissertation.....	18
References.....	20
Chapter 2 Hydrothermal synthesis and characterization of gold nanoparticles.....	30
2.1 Experimental.....	31
2.2 Results and discussions.....	33
2.3 Conclusions .....	60
References.....	62
Chapter 3 Electrochemical preparation of the gold nanoparticles and their applications .....	66
3.1 Preparation of nano-gold modified electrode.....	67
3.2 Electrochemical behavior of epirubicin at a nanogold-modified electrode.....	69
3.3 Conclusions.....	74
References.....	75
Chapter 4 Conclusions and future work.....	77
4.1 Main conclusion.....	77
4.2 Future work.....	78
Publications.....	79
Acknowledgements.....	80



## 第一章 绪论

### 1.1. 纳米材料简介

#### 1.1.1. 纳米材料的定义

实现物质的微尺度操纵是人们蕴藏于内心的一个久远的梦想。1959年12月29日,美国著名的物理学家、两度诺贝尔物理学奖获得者 Richard Philips Feynman 在美国物理学年会上的“*There is Plenty of Room at the Bottom*”的著名演讲<sup>[1]</sup>中率先对这一奇异的想象做出了一个比较清晰的界定:如果有一天能按人的意志安排一个个原子和分子,将会产生什么样的奇迹呢?他大胆设想可以逐级缩小生产装置,以至最后直接由人类按照需要排布原子来制造产品。如今,随着纳米科学技术的拓展,这一美好的设想正逐渐演化为清晰、明确的现实。那么多的国家积极的投入到纳米技术的研究方面,当然是因为纳米技术本身可能给世界带来巨大的变化。科学家普遍认为,纳米科学技术是信息和生命科学能够进一步发展的共同基础<sup>[2]</sup>。

在科学研究历史中几乎没有一个专题像纳米技术在科技领域和公众当中令人如此兴奋和充满想像。纳米技术的重要性已得到世界范围内的学术界和工业界研究人员的普遍认可。纳米(nanometer)是一种非常微小的计量单位,纳米技术是指在纳米长度( $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ )范围内物质的合成和控制。对于更小的器件,其制作方法预示着新的经济机遇。显然纳米技术将为制备提高生活质量的材料和装置带来新的机遇。

在整个20世纪,人们对物质世界的研究取得了长足的进步,已经深入到原子分子的微观领域,但宏观世界与微观世界之间还存在一个介观世界——纳米世界。随着凝聚态物理取得一系列的重大突破,例如多孔硅、C60、巴基管等介观体系研究极大的拓宽了人们的视野。创始于上世纪80年代的纳米科学技术现已成为一项广为流行的研究领域。

纳米材料作为纳米科学和纳米技术的基础,在很短一段时间内就成为最热门话题之一。所谓纳米材料是指固体微粒小到纳米量级的超微粒子和晶体尺寸小到纳米量级的固体和薄膜。纳米科技主要包括<sup>[3]</sup>:(1)纳米体系物理学;(2)纳米化学;(3)纳米材料学;(4)纳米生物学;(5)纳米电子学;(6)纳米力学;(7)

纳米加工学。纳米材料按其结构可以分为 4 类<sup>[4]</sup>：(1) 零维纳米材料(如原子簇和原子束)；(2) 一维纳米材料(具有纤维结构)；(3) 二维纳米材料(具有层状结构)；(4) 三维纳米材料(纳米相材料)。纳米材料又可分为纳米结构材料和纳米相/纳米粒子材料。前者指凝聚的块体材料，由具有纳米尺寸范围的粒子构成；而后者通常是分散态的纳米粒子。为了区别纳米材料与块体材料，极其重要的一点就是纳米材料表现出独特的性质及其在纳米科学技术中的预期影响。

纳米材料科学的研究主要集中在两个方面：一是系统的研究纳米材料的性能、微结构、电学和光谱学特性，通过与常规材料的对比，找出纳米材料的特殊规律，建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论，发展完善纳米材料科学体系；二是发展新型的纳米材料，探求新的经济有效的纳米加工、合成工艺<sup>[5]</sup>。

### 1.1.2. 纳米材料的性质<sup>[6]</sup>

纳米材料由于其粒子的尺寸进入到纳米量级，使其具有不同于传统固体材料的特殊性质，而且具有不同纳米结构单元的纳米材料，其物理和化学性质也完全不同。纳米材料区别于宏观结构的特点是：粒子的表面原子占有很大的比例，而表面原子是既无长程有序又无短程有序的非晶区。这种特点使得纳米粒子的物理和化学性质明显不同于传统体相物质，主要表现在纳米粒子具有表面效应、体积效应、量子效应和宏观隧道效应等。

#### 1.1.2.1. 从基本单元到固态的转变

纳米材料是连接单元素与单晶块体结构的桥梁。量子力学已经成功的描述了单元素与单晶块体的电子结构。已有的键合作用，例如离子键、共价键、金属键等是固态结构的基础。从对应基本元素的能级到块体连续能带的转变理论是许多电子性质的基础。这是一个十分显著的基础科学问题。因此，对纳米晶结构的全面理解可以加深人们对单原子到晶体结构演变理解。

#### 1.1.2.2. 量子尺寸效应

纳米材料引起的一个特殊参数是表面/界面与体积的比率。表面原子的高比率带来很多尺寸依赖现象。粒子的有限尺寸限制了电子的空间分布，由于尺寸效应导致量子能级的出现。这种量子效应在半导体、光电子和非线性光学领域具有应用价值。

### 1.1.2.3. 催化特性的尺寸与形状依赖性<sup>[7, 8]</sup>

纳米材料最重要的应用是催化。表面原子的大比率极大的增强了其表面活性。独特的表面结构、电子状态和极大的表面裸露面积对于刺激和促进化学反应而言是必需的。纳米材料的尺寸、形状依赖催化特性已经被广泛研究,最近在合成可控纳米材料方面的成功,使该领域向前迈进了一大步。

### 1.1.2.4. 奇妙的力学性质

众所周知,固体的力学性质强烈地依赖于位错密度、界面-体积比率及晶格尺寸。纳米结构固体的阻尼能力增强可能与晶粒-边界滑移或位于界面处的能量损耗机制有关,晶粒尺寸减小明显影响强度和硬度。晶界结构、晶界角、晶界滑移和位错运动是决定纳米材料力学性质的重要因素。

### 1.1.2.5. 独特的磁学性质

纳米粒子的磁学性质与块体的磁学性质主要有两点区别。大的表面-体积比率导致不同局域环境,此环境下与临近的原子发生磁耦合/相互作用的表面原子导致的混合体积和表面磁学性质。与块状铁磁材料不同,几个小铁磁粒子可能仅由一个单磁畴组成。在单粒子位一个单磁畴的情形下,发生超顺磁性,其内部粒子的磁化是随机分布的,只有在施加外磁场条件下,磁化才能取向排列,并且一旦外场撤销,这种排列就会消失。磁性纳米材料在彩色图像、生物过程、磁性制冷和磁流体等方面有重要应用。

### 1.1.2.6. 依赖于晶体-形状的热力学性质

纳米材料的表面-体积比率发生巨大变化,表面原子在决定其热力学性质方面占有重要地位。表面原子配位数减小极大的增加了表面能,以致于在相对较低的温度下会发生原子扩散。粒径小于 5 nm 的金粒子的熔化温度降低到约 300℃,比块状金熔化温度 1063℃低很多。纳米材料通常具有截面形状并且倾向于生成低指数的结晶晶面。对于不同的结晶平面,表面原子的密度发生明显变化,可能导致热力学性质的不同。

### 1.1.2.7. 电学性能<sup>[1, 9, 10]</sup>

纳米晶体随着晶粒尺寸减小,晶格畸变(晶格膨胀或压缩)加剧,对材料的电阻率产生明显的影响。金属纳米材料的电阻率随晶格膨胀率增加而呈非线性升

高,其主要原因是晶界部分对电阻率的贡献增大,并且界面过剩体积引起的负压强使晶格常数发生畸变,各反射波的位相差发生改变,从而使电阻率发生变化。10-25 nm 的纳米晶体 Pd 试样的电阻比常规材料 Pd 高,电阻温度系数强烈依赖于晶粒尺寸,电阻温度系数随粒径减小而降低。纳米材料的介电行为也有自己的特点,主要表现为介电常数和介电损耗与颗粒尺寸有很强的依赖关系,电场频率对介电行为有极强的影响。未经烧结退火的纳米材料,如纳米氮化硅的界面存在大量的悬挂键,在受到外加压力后使得电偶极矩取向、分布等发生变化,在宏观上产生电荷积累,表现为强的压电性。

#### 1.1.2.8. 光学性能<sup>[11-15]</sup>

当粒子的尺寸小到一定值时,可在一定波长激发光下发光,即所谓的发光现象。一些情况下,纳米材料的吸收光谱存在“蓝移”现象,即吸收/发射谱向短波方向移动,这是由于粒子尺寸下降导致能隙变宽,而表面效应使晶格常数变小也导致吸收带移向高波数。另一些情况下,还可以观察到纳米粒子的吸收带移向长波长,即“红移”现象。这是由于粒径减小的同时,粒子内部的内应力也会增加,导致电子波函数重叠加大,带隙、能级间距变窄。因此,纳米材料光吸收带的位置是由影响峰位的蓝移因素和红移因素共同作用的结果。同时,金属纳米粒子还具有宽频带强吸收性质。另外,纳米粒子的光学性能与纳米粒子的形状也密切相关。例如,不同尺寸的球形金纳米粒子的紫外可见吸收光谱会发生蓝移或红移;球形金纳米粒子和棒状金纳米粒子的紫外可见吸收光谱也不相同,球形纳米粒子只有一个吸收峰,而棒状和薄片状纳米粒子有两个吸收峰,一个是横向吸收峰,另一个是纵向吸收峰。

纳米结构是与纳米材料既有联系又有区别的一个新范畴,纳米材料给出了在空间尺寸上的量度,具有某种程度的有序性,而纳米结构更强调体系的组装行为,纳米材料给出了与它包含的构筑单元作为结构整体的三维空间尺寸并非一定在纳米的尺度范围。在纳米材料中,当电子波函数的相关长度与体系的特征尺寸相当时,电子不能被简单当作处在外场中运动的经典粒子,电子的波动性在运动过程中得到充分体现。维度上的限制也使得固体中的电子激发和各种相互作用过程表现出与三维体系十分不同的性质。纳米结构不但具有其构筑单元的个体性质,如表面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应等特点,而且还存在由构筑单元组合引

起的新效应,如协同效应和量子耦合效应等。其次,纳米结构体系应该容易通过外场(光、电、磁)实现对其性能的控制,这也是纳米超微型器件的设计基础。从基础研究来说,纳米结构的出现,把人们对纳米材料基本物理效应的认识不断引向深入。无序堆积而成的纳米块体材料,由于颗粒之间界面结构的复杂性,很难区分其中表面效应或量子尺寸等奇特理化效应的机理。纳米结构可以把纳米材料的基本单元分离开来,这就使研究单个结构单元的特性成为可能。而且,人们可以通过各种手段调制纳米结构中个体构筑单元之间的间距,以区分个体的量子效应、光学性质及生物应用探索之间的耦合效应。因此,纳米结构出现的新现象、新规律有利于人们建立新原理,为构筑纳米体系的理论框架奠定基础。

### 1.1.3. 纳米材料的表征

上述合成的新颖的、尺寸和形状可控的纳米粒子对纳米材料的表征提出了更高的要求,如何评价纳米材料的颗粒度、分布、比表面积和微观结构?如何评价超薄薄膜表面的平整度和起伏?如何测量纳米尺度的多层膜的单层厚度?所有这些都是在纳米材料科学研究人员面前的重要课题。目前,发展纳米材料表征科学有两个重要的途径:一是创造新的表征技术,建立新原理和新方法;二是对常规技术进行改造,使它们能适应纳米表征的需要<sup>[6]</sup>。

目前对纳米材料进行表征的仪器有很多。主要可以分为以下几类:(i)表征纳米材料的尺寸和形貌的仪器有透射电子显微镜(Transmission Electronic Microscopy, TEM)、扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)等;(ii)紫外可见(Uv-visible)吸收光谱和表面增强拉曼光谱(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)等表征纳米材料的光学和电学等性质;(iii)对纳米材料进行晶体结构分析的表征手段主要有X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)、高分辨透射电子显微镜(High-resolution TEM, HRTEM)、电子衍射分析谱(Electronic Diffraction Analysis Spectroscopy, EDAS)和选区电子衍射(Selected Area Electronic Diffraction, SAED)等。

### 1.1.4. 纳米材料的应用

纳米材料可以具有多种形态,目前常见的有纳米粉体、纳米固体、纳米结构材料等几种。主要应用的是比表面积与活性特别高的纳米粉体,可以显著地提高



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕